

509,028

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

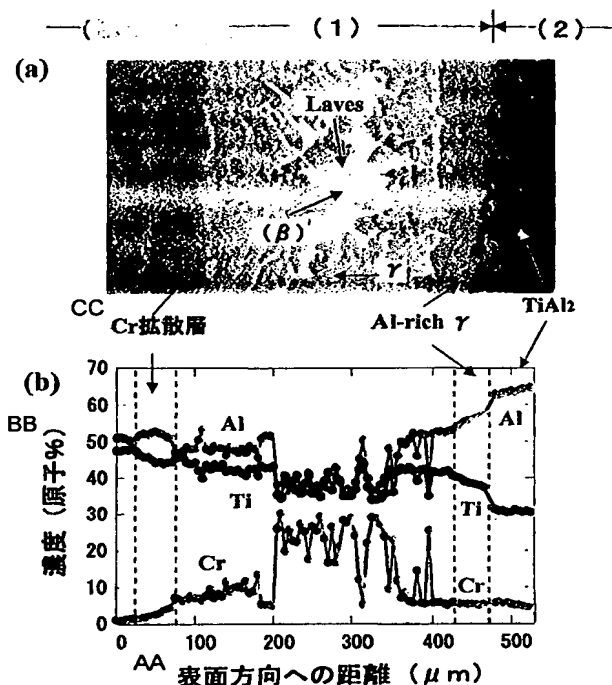
(10) 国際公開番号  
WO 03/080888 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 10/58, C22C 14/00 CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町4-1-8 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03664
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-87738 2002 年 3 月 27 日 (27.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 成田 敏夫 (NARITA, Toshio) [JP/JP]; 〒001-0901 北海道 札幌市 北区新琴似1条9-7-8 Hokkaido (JP). 西本 工 (NISHI-MOTO, Takumi) [JP/JP]; 〒005-0004 北海道 札幌市 南区澄川4条4-1-10 Hokkaido (JP).
- (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県 横浜市 磯子区中原4-26-32-211 西 特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: HEAT-RESISTANT MATERIAL Ti ALLOY MATERIAL EXCELLENT IN RESISTANCE TO CORROSION AT HIGH TEMPERATURE AND TO OXIDATION

(54) 発明の名称: 耐高温腐食性、耐酸化性に優れた耐熱性 Ti 合金材料およびその製造方法



AA...DISTANCE IN DIRECTION TO SURFACE ( $\mu$ m)  
BB...CONCENTRATION (ATOMIC %)  
CC...Cr DIFFUSION LAYER

Ti-Al-Cr 系合金

(57) Abstract: A heat-resistant Ti alloy material excellent in the resistance to corrosion at a high temperature and to oxidation, characterized in that it comprises a heat-resistant Ti alloy substrate and, formed on the surface thereof, a surface layer having a double layer structure of an inner layer, wherein three phases of  $\beta$ -phase,  $\gamma$ -phase and Laves phase in the phase diagram of a Ti-Al-Cr alloy are together present, and an outer layer comprising an Al-Ti-Cr alloy, and the outer layer has an Al concentration of 50 atomic % or more; and a method for producing the heat-resistant Ti alloy material which comprises subjecting a heat-resistant Ti alloy substrate to a chromium diffusion treatment in a single  $\beta$ -phase region in the phase diagram of a Ti-Al-Cr alloy, allowing  $\gamma$ -phase and Laves phase to precipitate from the  $\beta$ -phase during a cooling process, to form the inner layer wherein three layers of  $\beta$ -phase,  $\gamma$ -phase and Laves phase are together present, and then subjecting the resultant product to an aluminum diffusion treatment, to form the outer layer comprising an Al-Ti-Cr alloy having an Al concentration of 50 atomic % or more. In the above heat-resistant Ti alloy material, the diffusion of Al from a protective film to the substrate and the diffusion of components of the substrate to the outer layer are prevented, and an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film having a protecting action is formed in the surface portion of the outer layer and can be restored by itself, which results in the excellent resistance to corrosion at a high temperature and oxidation of the Ti alloy material.

(57) 要約: 保護皮膜から基材への Al 拡散や基材成分の外層への拡散を防止し、保護作用のある Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜を自己修復的に形成し、優れた耐高温腐食性および耐酸化性を耐熱性 Ti 合金基材に付与する。

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

状態図の $\beta$ 相、 $\gamma$ 相、ラーベス相の三相が共存する内層およびAl-Ti-Cr系合金からなる外層の複層構造を持つ表面層が耐熱性Ti合金基材表面に形成されており、外層のAl濃度が50原子%以上であることを特徴とする耐高温腐食性、耐酸化性に優れた耐熱性Ti合金材料。耐熱性Ti合金基材にTi-Al-Cr系合金状態図の $\beta$ 相単相領域でクロム拡散処理し、冷却過程で $\beta$ 相から $\gamma$ 相、ラーベス相を析出させて $\beta$ 相、 $\gamma$ 相、ラーベス相の三相が共存する内層を形成し、次に、アルミニウムの拡散処理をすることにより外層を形成する。

## 明 細 書

## 1 耐高温腐食性、耐酸化性に優れた耐熱性Ti合金材料およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、保護作用のある $Al_2O_3$ 皮膜を自己修復的に形成する複層構造の保護皮膜を耐熱性Ti合金基材の表面に設けた耐高温腐食性、耐酸化性に優れた耐熱性Ti合金材料およびその製造方法に関する。

## 背景技術

ターボチャージャー、ジェットエンジン、ガスタービン、スペースプレーン (space plane) 等の高温雰囲気中に曝される構造材料には、Ti-Al系金属間化合物 [Ti<sub>3</sub>Al系 ( $\alpha_2$ 相) とTiAl系 ( $\gamma$ 相)]、耐熱チタン合金 [ $\alpha + \beta$ 型 : Ti-6Al-4V合金、Ti-6Al-4Mo-4Cr (その他、Zn、Sn) 合金、near  $\alpha$ 型 : Ti-6Al-4Zr-2.8Sn合金、near  $\beta$ 型 : Ti-5Al-3Mo-3Cr-4Zr-2Sn合金] 等の耐熱性Ti合金、超合金等のNi基、Co基、Fe基耐熱合金、Nb基、Ir基、Re基等のその他の耐熱合金、炭素材料、各種金属間化合物が使用されている。

耐熱合金材料が曝される高温雰囲気は、酸素、水蒸気等の酸化性、腐食性成分を含むことがある。腐食性の高温雰囲気に耐熱合金材料が曝されると、雰囲気中の腐食性成分との反応によって酸化や高温腐食が進行しやすい。雰囲気中から耐熱合金材料に浸透したO、N、S、Cl、C等によって耐熱合金材料表面に内部

1 腐食が発生し、材料強度が低下する場合もある。

高温腐食は、環境遮断能に優れた保護皮膜で耐熱合金材料の表面を被覆することにより防止できる。代表的な保護皮膜に $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 等があり、酸化性雰囲気中で耐熱合金材料の基材から表層にAl、Si、またはCrを拡散  
5 する方法（例えば、特許文献1～3、非特許文献1）、CVD、溶射、反応性スパッタリング等によって $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、または $Cr_2O_3$ 層を耐熱合金材料表面に形成する方法が採用されている。 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Cr_2O_3$ の皮膜は、雰囲気中の酸化性成分と耐熱合金材料の金属成分との反応を抑制し、耐熱合金の有する本来の優れた高温特性を持続させる。

10 特許文献1 特開平05-156423号（特許第2948004号）公報

特許文献2 特開平06-093412号（特許第293346号）公報

特許文献3 特開平09-324256号公報

非特許文献1 C. Zhou, H. Xu, S. Gong, Y. Yang and K.-Y. Kim : Surface and Coating Technology 132 (2000), p. 117.

15

#### 発明の開示

耐熱合金基材からAlを表層に拡散させて $Al_2O_3$ 皮膜を形成する場合、耐熱合金基材の表面のAlが皮膜形成に消費されるため、 $Al_2O_3$ 皮膜の直下の耐熱合金基材の表層にAl濃度が低下した層（Al欠乏層：depleted layer）が生成  
20 する。

Al欠乏層は、 $Al_2O_3$ 被覆形成に必要なAlソース(source)として働かない。そのため、耐熱合金材料の表面の $Al_2O_3$ 皮膜に亀裂、剥離等の欠陥が生じると、

1 十分な量のA1が耐熱合金基材から供給されず、欠陥部を起点にして生じる腐食、酸化が急速に進展して表面全体に広がる。

A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の環境遮断能を長期に亘って維持するために、A1欠乏層の生成に起因する耐熱合金材料表層のA1濃度の低下を考慮し、耐熱合金基材のA1含有量を予め高く設定することが考えられる。しかし、A1含有量の増加に伴い耐熱合金基材が脆化し、鍛造、成形加工等が困難になる。耐熱合金基材の種類によっては、A1含有量を増加させると高温強度が低下するものもある。

前記した耐熱性Ti合金では、保護的A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スケールを形成するためには、酸素ガス雰囲気中ではA1濃度は約50原子%以上が必要であるのに対して、空气中では55原子%以上のA1濃度が必要であると言われている。特に、実用環境で遭遇する雰囲気中には酸素の他に、窒素、水蒸気、亜硫酸ガス等の腐食性ガス等が含まれており、チタン酸化物の形成を阻止することが重要である。すなわち、A1濃度の増大とともに、Ti濃度の低下が必要である。

本発明者らは、Ti-A1-Cr系合金状態図におけるβ相、γ相、ラーベス相が共存する三相混合膜を拡散障壁作用の高い内層とすることにより、保護皮膜から基材へのA1拡散や基材成分の外層への拡散を防止し、保護作用のあるA1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜を自己修復的に形成し、優れた耐高温腐食性および耐酸化性を耐熱性Ti合金基材に付与できることを見出した。

すなわち、本発明は、Ti-A1-Cr系合金状態図のβ相、γ相、ラーベス相の三相が共存する内層およびA1-Ti-Cr系合金からなる外層の複層構造を持つ表面層が耐熱性Ti合金基材表面に形成されており、外層のA1濃度が50原子%以上であることを特徴とする耐高温腐食性、耐酸化性に優れた耐熱性Ti

1 i 合金材料である。

また、本発明は、外層はTi (Al, Cr)<sub>3</sub>相、Ti (Al, Cr)<sub>2</sub>相、 $\tau$ 相の群から選ばれた相を少なくとも1種含むことを特徴とする上記の耐高温腐食性、耐酸化性に優れた耐熱性Ti 合金材料である。

5 また、本発明は、基材と内層の間にCr 拡散層が介在することを特徴とする上記の耐高温腐食性、耐酸化性に優れた耐熱性Ti 合金材料である。

さらに、本発明は、耐熱性Ti 合金基材にTi-Al-Cr系合金状態図の $\beta$ 相単相領域でクロム拡散処理し、冷却過程で $\beta$ 相から $\gamma$ 相、ラーベス相を析出させて $\beta$ 相、 $\gamma$ 相、ラーベス相の三相が共存する内層を形成し、次に、アルミニウ  
10 ムの拡散処理をすることによりAl 濃度が50原子%以上のAl-Ti-Cr系合金からなる外層を形成することを特徴とする上記の耐熱性Ti 合金材料の製造方法である。

また、本発明は、冷却過程で熱処理することを特徴とする上記の耐熱性Ti 合金材料の製造方法である。

15 また、本発明は、クロム拡散処理を1300℃以上の $\beta$ 相単相領域で行い、Al 拡散処理を1200℃以下の温度で行うことを特徴とする上記の耐熱性Ti 合金材料の製造方法である。

複層構造の内層は、 $\beta$ 相単相となる高温域で耐熱性Ti 合金材料にCr を拡散させた後、冷却過程で $\beta$ 相単相から $\gamma$ 相、ラーベス相を析出させて、 $\beta$ 相、 $\gamma$ 相、  
20 ラーベス相の三相を分離することによって形成される。

次いで、高温のAl 蒸気拡散処理によって外層を形成すると、耐高温腐食、耐酸化性に優れた保護皮膜がその基材である耐熱性Ti 合金材料の表面に形成され

1 る。

A1 蒸気拡散処理に代えて、熔融塩めっき、非水系めっき浴を用いた電気めっき、CVD、PVD、スパッタリング等で形成したA1めっき層を熱処理して拡散することによっても外層を形成できる。

5 (作用)

従来の耐熱合金材料における拡散障壁相は拡散係数の小さい層を選択していた。これに対して、本発明の耐熱性Ti合金材料は、第1a図に示すように、Ti-A1-Cr系の $\beta$ 相、 $\gamma$ 相、ラーベス相からなる三相共存層（内層1）とA1濃度の高いTi(A1, Cr)<sub>3</sub>相、Ti(A1, Cr)<sub>2</sub>相、 $\tau$ -相の群から選ばれた  
10 相を少なくとも1種含む層（外層2）の複層構造を持つ保護皮膜が基材3の表面に形成されている。

$\beta$ 相、 $\gamma$ 相、ラーベス相の三相共存層は、 $\beta$ 相単相となる高温域（Ti-A1-Cr系では約1300℃以上）においてCrを基材3に拡散浸透させた後、冷却過程において冷却速度を制御し、あるいは恒温保持することにより相変態を利用して $\beta$ 相単相からの相分離によって形成される。  
15

内層の三相共存層は、拡散障壁層として作用する他に、外層2の熱応力を緩和してクラックの発生を抑制する。また、内層1と基材3の界面にCr拡散相（第1図）が残存する場合があります、このCr拡散層も応力緩和層として働く。

Ti-A1-Cr系の $\beta$ 相、 $\gamma$ 相、ラーベス相の三相共存層は、優れた拡散障壁層として機能し、外層2から基材3へのA1拡散や外層2への基材成分の拡散を防止する。Ti-A1-Cr系の三相共存層では、各層に含まれる各元素の化学ポテンシャルが等しく、Ti、A1、Crが三相共存相中を拡散するドライビ  
20

1      ングフォースに必要な化学ポテンシャルの勾配が存在しないため拡散が生じない。

すなわち、Ti-Al-Cr系の3元系では、温度と圧力が一定の時は、三相が共存すると、各相の濃度は異なるが、各相の各元素の活量は一致する。元素の移動は濃度ではなく、活量勾配に依存するので、活量の差が存在しない場合には、

5      物質移動、すなわち、拡散は生じない。

例えば、Ti-Al合金に三相共存層を形成した場合は、β相、γ相、ラーベス相の三相共存層を介してAl濃度の高い外層2が設けられるため、Al濃度の高い外層2から基材3にAlが拡散することがなく、外層2のAl濃度は当初の高レベルに維持される。

10      したがって、雰囲気中の酸素との反応で生じた保護作用のある $Al_2O_3$ 皮膜に欠陥が生じた場合にあっても、 $Al_2O_3$ の形成に必要なAlが外層2から補給され、 $Al_2O_3$ 皮膜の欠陥部が自己修復される。その結果、高温腐食や異常酸化が抑えられ、長期間に亘って耐熱性Ti合金の有する本来の優れた高温特性が維持される。

15      また、通常、皮膜を形成すると耐熱合金基材の強度が著しく低下するが、本発明の製造方法によって、β相単相領域からの冷却途中に熱処理工程を追加することによって、各相の分布と形態を制御することにより、機械的性質を改善することができる。このように、冷却速度と熱処理によって三相混合層の組織制御が可能であり、耐熱合金基材の機械的特性の向上にも寄与する。したがって、この点

20      でもTi-Al-Cr系の三相混合層は優れた拡散障壁層となる。



## 1 図面の簡単な説明

第1図は、内層1、外層2の複層構造を持つ保護皮膜が基材3の表面に形成された耐熱性Ti合金材料の表層部断面を示す図面代用顕微鏡組織写真(a)および表層部の厚み方向に沿った各元素の濃度分布を示すグラフ(b)である。第2図は、  
5 明瞭な内層1、外層2が形成されていない耐熱性Ti合金の表層部断面を示す図面代用顕微鏡組織写真(a)および表層部の厚み方向に沿った各元素の濃度分布を示すグラフ(b)である。第3図は、A1拡散処理温度に応じた耐熱性Ti合金材料の酸化増量を示すグラフである。第4図は、高A1濃度の外層2が形成される処理温度でA1拡散処理した耐熱性Ti合金材料を約348時間に亘り耐熱試験  
10 した後、表層部断面を観察した図面代用顕微鏡組織写真である。第5図は、比較的低い処理温度でA1拡散した耐熱性Ti合金材料を約156時間に亘り耐酸化試験した後、表層部断面を観察した図面代用顕微鏡組織写真である。

## 発明を実施するための最良の形態

- 15 本発明の耐熱性Ti合金材料の基材には、TiAl系金属間化合物[Ti<sub>3</sub>Al系( $\alpha_2$ 相)とTiAl系( $\gamma$ 相)]、耐熱チタン合金[ $\alpha + \beta$ 型: Ti-6Al-4V合金、Ti-6Al-4Mo-4Cr(その他、Zn、Sn)合金、near  $\alpha$ 型: Ti-6Al-4Zr-2.8Sn合金、near  $\beta$ 型: Ti-5Al-3Mo-3Cr-4Zr-2Sn合金]等の耐熱性Ti合金が使用される。
- 20 耐熱性Ti合金は、Ti-Al系合金またはTi-Al金属間化合物が代表的なものであるが、通常、Cr、V、Nb、Mo、Fe、Si、Ta、W、B、Ag等を含有する多元系合金である。ただし、これらの元素は数原子%から10原

1 子%程度である。複層構造の皮膜は、Al、Cr、Tiが主要元素であるが、合金基材に含まれる他の元素も微量であるが含まれることがある。

耐熱性Ti合金基材は、先ず、Cr拡散に先立って耐水研磨紙による研磨、サンドブラスト処理などの前処理を行い、次に、β相単相となる高温域でCrを拡散浸透させる。具体的には、Ti-Al合金にCrを拡散浸透させる場合、拡散  
5 処理温度を約1300℃以上に設定してCrパックセメンテーションする。

あるいは、電気めっき、溶射、PVD、CVD、スパッタリング等でCr層を形成した後にβ相単相となる高温域でCrを基材3に拡散させる。Crの拡散量は、基材3の種類にもよるが拡散障壁として有効な内層1を形成する上で約15  
10 0～250 g/m<sup>2</sup>の範囲に管理することが好ましい。

Crパックセメンテーションは、例えば、Ti-Al合金の表面を耐水研磨紙(#1200)で研磨した後、Cr粉末+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の重量比で1:1の混合粉末に埋没させ、真空中(約10<sup>-3</sup>Pa)で、毎分約10℃で昇温し、目的の温度(約1000～1400℃)まで加熱し、所定の時間(約1～10時間)保持して単  
15 相のβ相を形成したた後、炉冷(平均冷却速度;約10～20℃/分)する。なお、冷却の途中で、約1000～1200℃で所定の時間(約1～100時間)保持した後、再び冷却することもできる。

高温の単相のβ相領域でのTi、Al、Crの濃度分布を測定するか、または、理論的に計算しておく、と、冷却過程で析出する相を推定することができる。冷却  
20 の速度条件および途中で一定温度に保持する熱処理を組み合わせることによって、析出相の種類とサイズなどの組織を制御することができる。組織制御ができると、Cr拡散層の強度を増大させることができる。

1 通常、高A1濃度の外層を形成した場合、この外層と合金基材との間に発生する熱応力は皮膜を破壊するほどに大きい。しかし、前述のように組織制御し、強度を増大させた内層を入れることによって、外層のクラックは抑制できる。

合金基材3に内層1を形成した後に、A1拡散処理を行う。A1の拡散には、  
5 A1含有粉粒体に埋没させた合金基材を高温加熱するA1パックセメンテーションが好適であるが、熔融塩浴又は非水系めっき浴を用いた電気めっき、PVD、CVD、スパッタリング等で形成したA1層を加熱処理して拡散する方法も採用可能である。

A1パックセメンテーション法では、 $TiAl_3 + Al_2O_3$ の混合粉末に合金  
10 基材を埋没させ、真空雰囲気中約 $1300 \sim 1400^\circ C$ に約1～10時間加熱する。A1層を形成後の加熱処理でA1を拡散させる場合、A1層の形成後の合金基材を段階的に約 $1300 \sim 1400^\circ C$ に昇温し、当該温度に約1～10時間保持する。

A1拡散処理を約 $1300^\circ C$ 以上で行うと、Cr拡散処理時に形成した三相共存層は、 $\beta$ 相単相に変化する。この $\beta$ 相単相へA1が拡散侵入することになる。  
15 そして、冷却の過程で再び、三相共存層（内層1）が形成される。一方、皮膜の表面側はA1濃度が高いため、冷却時には $TiAl_2$ または $Ti(Al, Cr)_3$ の $\tau$ 相が形成して、外層2となる。なお、内層1と外層2の間には、両者が混じった層が存在する。

20 約 $1300^\circ C$ 以上でA1拡散処理する場合は、 $\beta$ 相単相であることから、A1の拡散が容易に進行し、1mm以上の厚膜を形成することができる。そして、冷却時に再び三相共存層（内層1）が形成される。すなわち、Cr拡散時に形成し

1 た内層は一旦消滅することになる。

約 1200℃以下で A1 拡散処理する場合は、約 1200℃では、Cr 拡散処理時に形成した三相共存層がそのまま残る。したがって、この三相共存層が拡散バリアーとなって、A1 の拡散浸透距離が浅くなる。したがって、長時間の A1 5 拡散処理が必要となる。一方、Cr 拡散処理時に形成した三相共存層が維持されるので、A1 拡散処理後の熱処理が不要である。さらに、表面形態の平滑化の改善も期待できる。約 1200℃以下で、A1 の拡散侵入を促進するためには、高活量の A1 拡散処理が有効である。

上述のように、まず、Cr の拡散処理は約 1300℃以上の  $\beta$  相単相領域で行  
10 い、冷却過程で、 $\gamma$  相とラーベス相を析出させる。続いて、約 1200℃以下の温度で、高活量の A1 拡散処理を行うことが好ましい。

A1 拡散量は、形成される外層 2 の A1 濃度が約 50 原子%以上になるように  
設定することが好ましい。約 50 原子%以上、より好ましくは約 60 原子%以上の A1 濃度を確保することにより、優れた耐高温腐食性、耐酸化性を呈する  
15  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜が外層 2 の表層に形成される。使用条件下で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜がダメージを受けても、A1 濃度の高い外層 2 から A1 が補給され、皮膜欠陥部が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で自己修復される。しかも、外層 2 から基材 3 への A1 拡散は内層 1 で抑制されているため、外層 2 は常に高 A1 濃度に維持される。その結果、長期間に亘り耐熱性 Ti 合金が高温腐食や異常酸化から保護され、耐熱性 Ti 合金の有する  
20 本来の優れた高温特性が活用される。

因みに、保護作用のある  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜を自己修復するために必要な基材表層の  
臨界 A1 濃度は、Ni-A1 合金基材では約 20 原子%、Ni-Cr-A1 合金

1 基材では約10原子%、Ti-Al合金基材では約50原子%と基材の種類によって変わる。この点、拡散障壁層として機能する内層1を介在させているので、外層2のAl濃度は十分に臨界Al濃度以上に維持される。

5 Cr、Alの同時拡散によって内層1、外層2の複層構造を持つ保護皮膜を形成することも可能である。この場合、例えば、約0.01~2.0質量%のCrを添加したアルミニウム熔融塩浴を使用し、電流密度約0.01~0.05mA/cm<sup>2</sup>で電気めっきすることにより、約35~95原子%のCrを含有するAl-Cr合金めっき層を耐熱性Ti合金材料の表面に形成する。次いで、耐熱性Ti合金材料を段階的に昇温し、クロム拡散温度に約1~10時間保持する。

10 Al-Cr合金皮膜をめっきした場合、クロム拡散のための加熱温度は約800~1200℃が適当である。約1300℃以上では、クロム拡散処理時に形成した内層が消滅してβ相となり、CrとAlは容易に拡散浸透する。これは厚い皮膜を形成するときには有利である。約1200℃以下では、内層がそのまま維持され表面にCr-Al-Tiの外層が形成される。これは薄い皮膜を精密に形成  
15 するときには有利である。

### (実施例)

#### 実施例1

Ti-50原子%Al合金を基材に使用した。Cr、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合粉末に基材を埋没させ、真空雰囲気下、約1300℃に5時間加熱することにより、約2  
20 50g/m<sup>2</sup>の割合でCrを拡散させた。拡散したCrは、β相を呈していた。次いで、炉冷（平均冷却速度；約10~20℃/分）することにより、Crのβ相をβ相、γ相、ラーベス相に三相分離させ、厚み約300μmの三相共存層

1 (内層 1) を形成した。

三相共存層が形成された耐熱性 Ti 合金を更に  $TiAl_3$ 、 $Al_2O_3$  の混合粉末に埋没させ、真空雰囲気下、約  $1300^{\circ}C$  に約 10 時間加熱することにより、約  $400 g/m^2$  の割合で Al を拡散させた。その結果、平均厚み約  $100 \mu m$  の外層 2 が内層 1 の上に形成された。

5 処理された Ti-Al 合金の表層部断面を EPMA で観察したところ、基材 3 の表面に  $\beta$  相、 $\gamma$  相、ラーベス相の三相共存層 (内層 1) および高 Al 濃度の外層 2 が検出された (第 1 図 a)。平均厚みは内層 1 が約  $400 \mu m$ 、外層 2 が約  $100 \mu m$  であった。内層 1 に接する基材 3 の表層部には、平均厚み約  $50 \mu m$  の Cr 拡散層が生成していた。この表層部を EPMA で分析したところ、Ti は  
10 基材 3 から外層 2 に向けて濃度が順次低くなり、Al は内層 1 で最も濃度が低く、Cr は逆に内層 1 で最も高濃度であった (第 1 b 図)。この濃度分布は、内層 1 によって基材 3 / 外層 2 間の Al 拡散が抑えられていることを示す。

内層 1、外層 2 の複層構造を持つ保護皮膜の形成には、処理温度を約  $1200$   
15  $^{\circ}C$  を超える高温に設定して高活量で Al を拡散させることが有効である。高温拡散処理によって、Al 濃度が比較的低い三相共存層 (内層 1) および高 Al 濃度の外層 2 が形成される。例えば、約  $1000^{\circ}C$  で Al を拡散させた場合、必要とする高 Al 濃度の外層 2 が形成されず、内層 1 の三相共存層も不鮮明になった (第 2 a 図)。また、表層部の厚み方向に関する各元素の濃度分布 (第 2 b 図)  
20 からも分かるように、Al 濃度が比較的低い内層 1 が検出されなかった。

保護皮膜が形成された Ti-Al 合金を耐酸化試験に供し、酸化増量を測定した。耐熱試験では、大気雰囲気下、約  $900^{\circ}C$  に昇温 (昇温速度 ; 約  $10^{\circ}C/$

1 分) した後、当該温度に約 24 時間保持し、室温まで冷却 (平均冷却速度 ; 約 1  
5℃/分) して室温に約 2 ~ 10 時間保持する加熱・冷却を繰り返した。耐熱試  
験の時間経過に伴い酸化増量が大きくなったが、約 1200℃を超える高温での  
A1 拡散により保護皮膜を形成した本発明例では極く僅かな酸化増量であった  
5 (第 3 図)。他方、比較的低温で A1 拡散した比較例では、A1 拡散温度が低い  
ものの酸化増量の増加傾向が急峻であった。

耐酸化試験を約 348 時間継続した後で、Ti-A1 合金表面を観察した。約  
1300℃、約 1200℃で A1 拡散処理したものでは、保護作用のある Al<sub>2</sub>  
O<sub>3</sub> 皮膜が表層に検出され、外層 2 が A1 供給源としての機能を維持しているこ  
10 とが確認された (第 4 図)。他方、A1 拡散処理温度が約 1100℃、約 100  
0℃と低い比較例では、耐酸化試験が約 156 時間を経過した時点で表層に  
O<sub>2</sub> が検出され、拡散障壁層としての内層 1 の機能が不十分であることが分かっ  
た (第 5 図)。

#### 15 産業上の利用可能性

以上に説明したように、本発明の耐熱性 Ti 合金材料は、Ti-A1-Cr 系  
合金状態図の β 相、γ 相、ラーベス相の三相共存層を内層、A1 濃度が高い外層  
の複層構造を持つ保護皮膜を表面に形成している。

内層は、外層から基材への A1 拡散および基材成分の外層への拡散を阻止する  
20 拡散障壁層として働き、保護作用のある Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形成に必要な高濃度に外層の  
A1 濃度を維持する。

そのため、使用条件下で外層がダメージを受けた場合にあっても Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜

1 の欠陥部が外層から供給される Al によって自己修復され、耐熱性 Ti 合金の高温腐食や異常酸化が防止される。このようにして、保護皮膜を設けた耐熱性 Ti 合金は、本来の優れた高温特性を活用でき、高温雰囲気曝される構造部材、機械部品等として優れた耐久性を呈する。

5

10

15

20



## 請 求 の 範 囲

1

5

10

15

20

1. Ti-Al-Cr系合金状態図の $\beta$ 相、 $\gamma$ 相、ラーベス相の三相が共存する内層およびAl-Ti-Cr系合金からなる外層の複層構造を持つ表面層が耐熱性Ti合金基材の表面に形成されており、外層のAl濃度が50原子%以上であることを特徴とする耐高温腐食性、耐酸化性に優れた耐熱性Ti合金材料。

2. 外層はTi(Al, Cr)<sub>3</sub>相、Ti(Al, Cr)<sub>2</sub>相、 $\tau$ 相の群から選ばれた相を少なくとも1種含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の耐高温腐食性、耐酸化性に優れた耐熱性Ti合金材料。

3. 基材と内層の間にCr拡散層が介在することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の耐高温腐食性、耐酸化性に優れた耐熱性Ti合金材料。

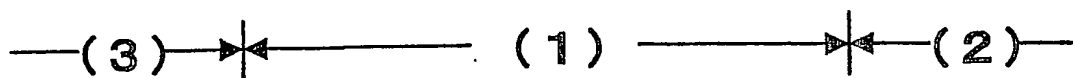
4. 耐熱性Ti合金基材にTi-Al-Cr系合金状態図の $\beta$ 相単相領域でクロム拡散処理し、冷却過程で $\beta$ 相から $\gamma$ 相、ラーベス相を析出させて $\beta$ 相、 $\gamma$ 相、ラーベス相の三相が共存する内層を形成し、次に、アルミニウムの拡散処理をすることによりAl濃度が50原子%以上のAl-Ti-Cr系合金からなる外層を形成することを特徴とする請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の耐熱性Ti合金材料の製造方法。

5. 冷却過程で熱処理することを特徴とする請求の範囲第4項記載の耐熱性Ti合金材料の製造方法。

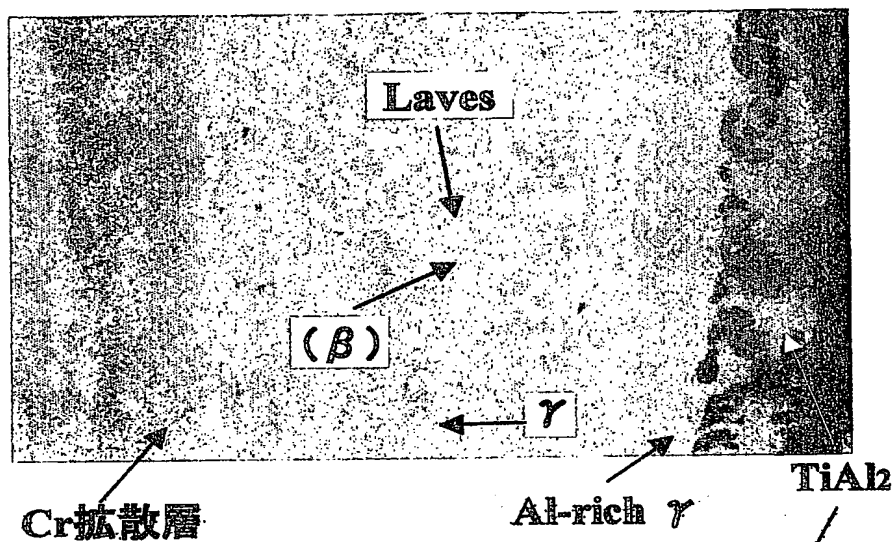
6. クロム拡散処理を1300℃以上の $\beta$ 相単相領域で行い、Al拡散処理を1200℃以下の温度で行うことを特徴とする請求の範囲第4項記載の耐熱性Ti合金材料の製造方法。

1/4

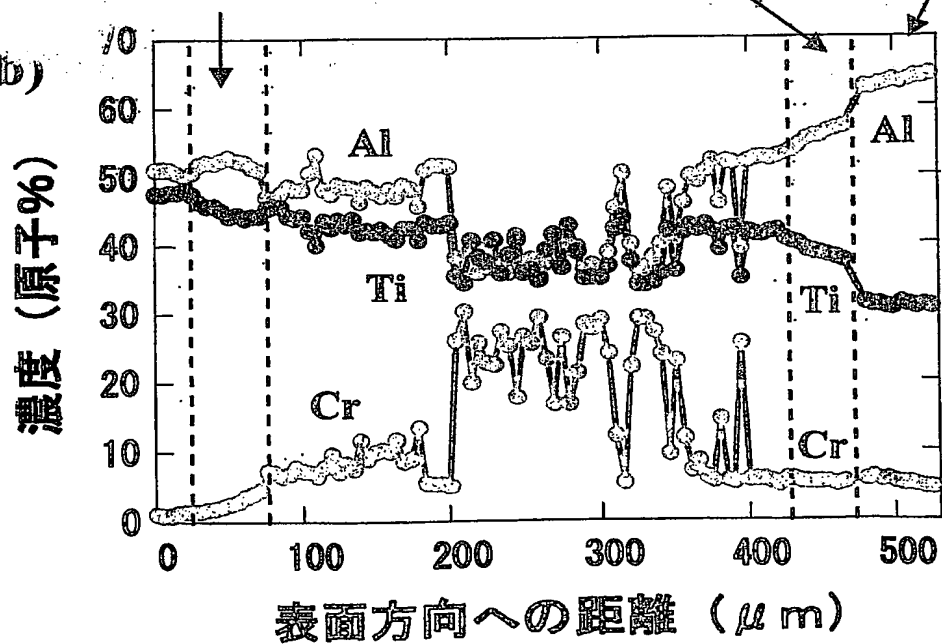
第1図



(a)



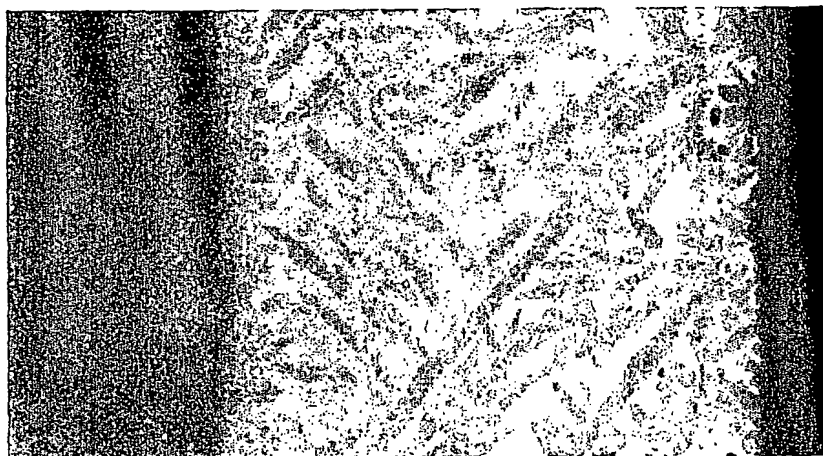
(b)



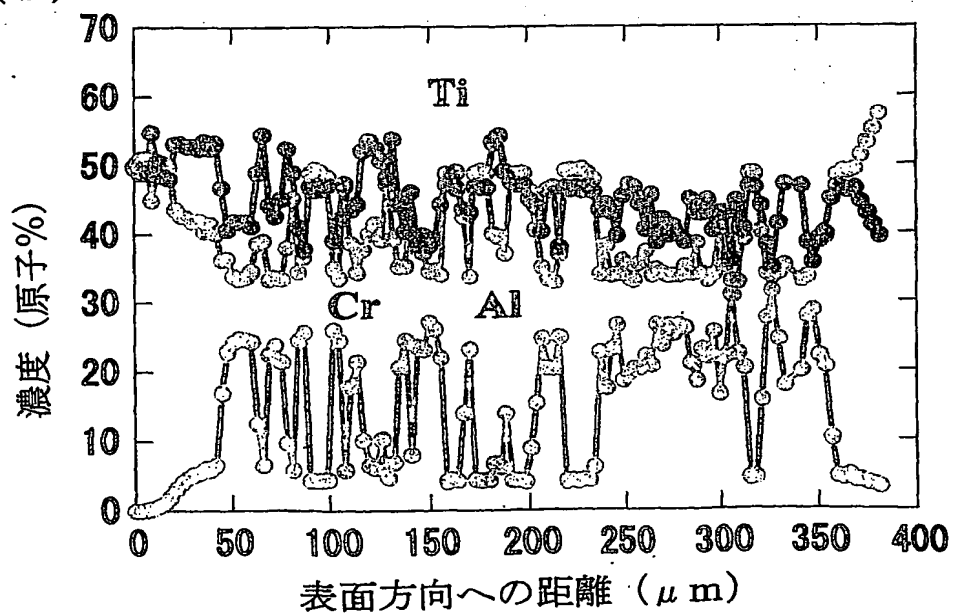
2/4

第2図

(a)

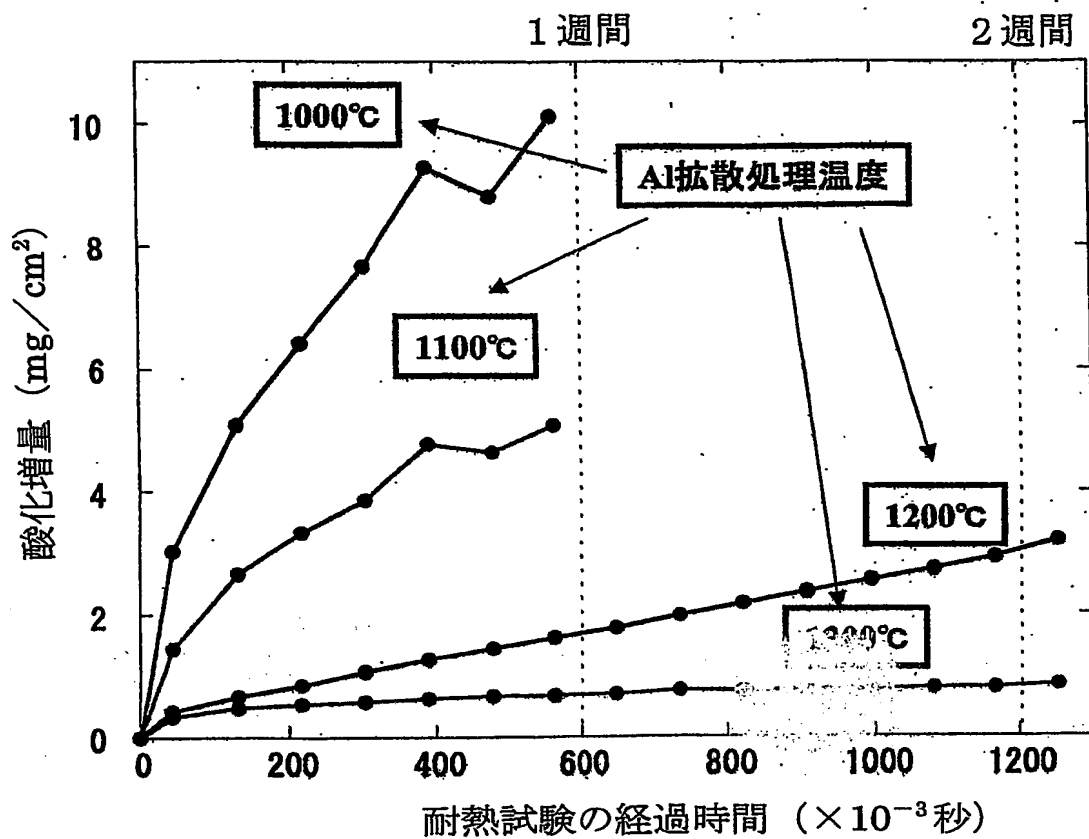


(b)

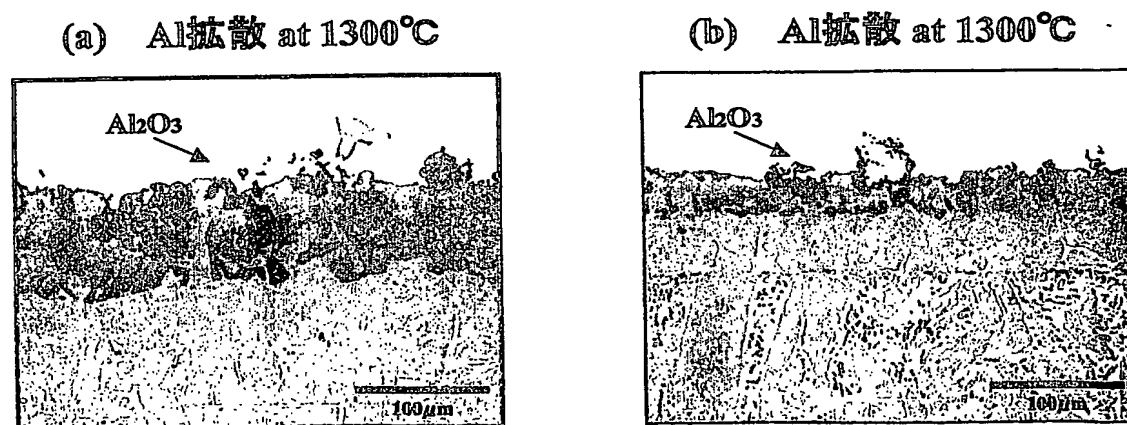


3/4

第3図

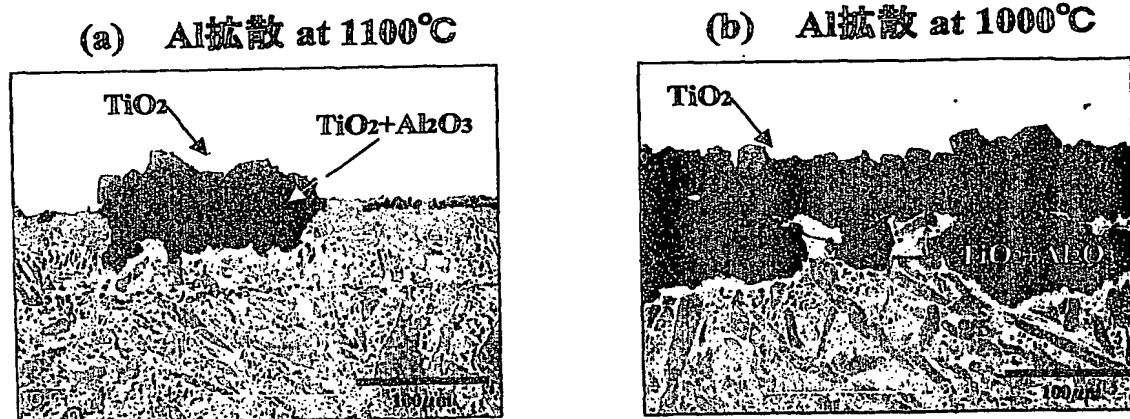


第4図



4/4

第 5 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/03664

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C10/58, C22C14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C10/58, C22C14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-156423 A (Nippon Karoraizu Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 June, 1993 (22.06.93), (Family: none)	1-6
A	JP 5-93412 A (Nippon Karoraizu Kogyo Kabushiki Kaisha), April, 1994 (05.04.94), (Family: none)	1-6
A	JP 5-320791 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 03 December, 1993 (03.12.93), (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
24 June, 2003 (24.06.03)

Date of mailing of the international search report  
08 July, 2003 (08.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03664

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 863223 A1 (CITIZEN WATCH CO., LTD.), 09 September, 1998 (09.09.98), & US 6270914 B1 & CN 1201494 A & WO 97/17479 A1	1-6
A	EP 696649 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.), 14 February, 1996 (14.02.96), & US 5672387 A & US 5747112 A & KR 274718 B & CA 2152228 A & JP 8-232003 A	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C23C10/58, C22C14/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C23C10/58, C22C14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 5-156423 A (日本カロライズ工業株式会社) 1993. 06. 22 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 6-93412 A (日本カロライズ工業株式会社) 1994. 04. 05 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 5-320791 A (三菱重工業株式会社) 1993. 12. 03 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 06. 03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治

4E

3032

電話番号 03-3581-1101 内線 3425



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 863223 A1 (CITIZEN WATCH CO. LTD. ) 1998. 09. 09 & US 6270914 B1 & CN 1201494 A & WO 97/17479 A1	1-6
A	EP 696649 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD. ) 1996. 02. 14 & US 5672387 A & US 5747112 A & KR 274718 B & CA 2152228 A & JP 8-232003 A	1-6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**